

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-259140 ✓

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.⁵

H01L 21/304

識別記号

341 L

庁内整理番号

8728-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-52580

(22)出願日 平成4年(1992)3月11日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 杉原 康夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 田中 一成

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 佐久間 郁江

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(54)【発明の名称】 半導体基板の洗浄液

(57)【要約】

【目的】 半導体基板を過酸化水素系洗浄液で洗浄する際の金属不純物の基板表面への付着を防止する。

【構成】 酸性もしくは塩基性の過酸化水素水溶液からなる洗浄液にホスホン酸系キレート剤と界面活性剤を添加する。

【効果】 洗浄液が金属不純物により汚染されても、基板表面への付着が抑制されるので、基板より作製した半導体素子の素子特性が安定化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性もしくは塩基性の過酸化水素洗浄液に対し、ホスホン酸系キレート剤と界面活性剤を添加することを特徴とする半導体基板洗浄液。

【請求項2】 洗浄液の表面張力が60dyne/cm以下であるか、もしくは基板表面に対する洗浄液の接触角が50度以下である請求項1記載の半導体基板洗浄液。

【請求項3】 界面活性剤がスルホン酸系の界面活性剤である請求項1記載の半導体基板洗浄液。

【請求項4】 界面活性剤がエチレンオキサイド付加型非イオン界面活性剤である請求項1記載の半導体基板洗浄液。

【請求項5】 界面活性剤がポリカルボン酸型の界面活性剤である請求項1記載の半導体基板洗浄液。

【請求項6】 過酸化水素洗浄液がアンモニアと過酸化水素の混合水溶液である請求項1記載の半導体基板洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体基板の洗浄液に関する。更に詳しくは半導体基板を過酸化水素系の洗浄液で洗浄する際の改良された洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造プロセスでは、シリコンウエハーを始めとする半導体基板に対し表面に付着した金属、有機物、微粒子等の汚染物質を除去するための薬液洗浄が行われている。この洗浄液には過酸化水素を主成分とする洗浄液が多用されており、例えば塩酸と過酸化水素の混合水溶液、硫酸と過酸化水素の混合水溶液、フッ化水素酸と過酸化水素の混合水溶液、アンモニアと過酸化水素の混合水溶液などが知られている。

【0003】洗浄液に使用される薬剤については当然のことながら高純度の精製が必要となり、金属不純物については各薬剤とも1ppb以下に制御されるのが普通である。しかしながら、こうした高純度に精製された薬剤を用いて洗浄を行っても、実際には環境からの汚染、容器等からの汚染、基板より除去された金属の再付着汚染などがあり基板表面に対する金属による微量付着は避けられなかった。問題となる金属は鉄、銅、ニッケルなどの重金属であり、これらの付着は少数キャリアのライフタイムを変化させ、また基板に格子欠陥を生ずる為、半導体素子の電気物性に大きな影響を与える。特に鉄はアンモニアと過酸化水素の混合水溶液のような塩基性の洗浄液において基板への付着が大きく問題となっている。酸性の洗浄液では金属の付着量は少なくなるが、それでもフッ化水素酸と過酸化水素の混合水溶液などでは銅が付着しやすく問題となっている。

【0004】この様に、基板表面に付着した微量金属は半導体素子の電気物性に悪影響を与える為、出来得る限り少なくする必要がある、特に半導体素子の高集積化が

進んだ現在では付着金属量を 1×10^{10} atoms/cm²以下、即ち付着金属量の分析法として広く使用されている全反射蛍光X線分析装置の検出下限以下とする必要性が指摘されている。

【0005】過酸化水素系の洗浄液に対する添加剤の添加により、これらの金属不純物付着量を少なくしようとする試みはドイツ公開特許第3822350号において見られ、そこではキレート剤のエチレンジアミンテトラカルボン酸(EDTA)の添加が提案されている。しかしながら、EDTAの添加は実際にはほとんど効果が認められなかった。これに対し本発明者らはホスホン酸系のキレート剤が金属付着の抑制に効果があることを見出し、先に提案した。このホスホン酸系のキレート剤の添加は金属付着量を著しく低減し、半導体素子製造の歩留まりを大きく改善した。しかし、ホスホン酸系キレート剤の添加をもってしても、基板への金属付着量が 1×10^{10} atoms/cm²以下は達成されておらず、より改良された対策が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記の問題点を解決し、洗浄後の基板表面の金属付着量が 1×10^{10} atoms/cm²以下であるような新しい過酸化水素系の半導体基板洗浄液を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、ホスホン酸系のキレート剤に加えて、洗浄液の基板表面への濡れ性を改良する界面活性剤を添加することによって基板表面の金属付着量を 1×10^{10} atoms/cm²以下にできることを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は酸性もしくは塩基性の過酸化水素洗浄液に対し、ホスホン酸系キレート剤と界面活性剤を添加することを特徴とする半導体基板洗浄液である。

【0008】本発明で使用するホスホン酸系キレート剤は少なくとも2つのホスホン酸基を有するキレート剤であれば特に制限はないが、この代表例としては、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、トリアミノトリエチルアミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、トランス-1、2-シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、グリコールエーテルジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、及びテトラエチレンペンタミンヘプタ(メチレンホスホン酸)などが挙げられる。これらのうち特に好ましいホスホン酸系キレート剤としてはエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)やジエチレントリ

3

アミンペンタ（メチレンホスホン酸）などを挙げることができる。これらの本発明で使用されるキレート剤は遊離酸の形で使用されるのが望ましいが、溶解度が不足する場合はアンモニウム塩等の塩の形で使用することも出来る。

【0009】ホスホン酸系キレート剤の添加量には特に制限はないが通常、洗浄液全量に対し1 ppb～1000 ppm の濃度で添加される。添加法は洗浄液を調製後添加しても良いし、過酸化水素、水、アンモニア、有機アミン、塩酸、硫酸、フッ化水素酸、等に予め添加し、しか

【0010】本発明において使用される界面活性剤としてはスルホン酸系界面活性剤、硫酸エステル系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、脂肪酸系界面活性剤、ポリカルボン酸型の界面活性剤などのアニオン界面活性剤、アミン系界面活性剤、4級アンモニウム塩型の界面活性剤などのカチオン界面活性剤、エチレオキサイド付加型の界面活性剤、エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合型の界面活性剤、グリセリンエステル型界面活性剤などの非イオン界面活性剤などがいずれも使用できる。また、これらを一部フッ素化したフッ素系の界面活性剤を使用することもできる。なかでも好ましいのはスルホン酸系界面活性剤、ポリカルボン酸型界面活性剤、エチレンオキサイド付加型の界面活性剤である。更に、基板表面への洗浄液の濡れ性を良くする水溶性の有機添加剤であれば、いずれも本発明の界面活性剤として使用可能である。

【0011】これらの界面活性剤として使用し得る水溶性の有機添加剤の例としてはエタノール、イソプロパノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、酢酸、プロピオン酸、エナント酸等のカルボン酸類、グリコール酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸類、グリセリン、ソルビット、ポリビニルアルコール等の多価アルコール類などが使用できる。

【0012】これらの界面活性剤の添加量には特に制限

(表 1)

実験 No.	添加剤	洗浄液中 の金属量 (ppb)		洗浄液の表面 張力 (dyne/cm)	洗浄液の 接触角 (度)	基板表面の付着 金属量 (10^{10} atoms/cm ²)	
		Fe	Cu			Fe	Cu
(1)	なし	0.4	0.1	65	59	120	5
(2)	EDTMP 10ppb	0.4	0.1	64	59	5	3
(3)	EDTMP 10ppm	0.4	0.1	65	58	4	3
(4)	EDTMP	0.6	0.2	61	<5	<1	<1

4

はないが、洗浄液の表面張力が60 dyne/cm以下になるか、もしくは基板表面への洗浄液の接触角が50度以下になるように添加されるのが好ましい。

【0013】界面活性剤の添加法は洗浄液を調製後添加しても良いし、過酸化水素、水、アンモニア、有機アミン、塩酸、硫酸、フッ化水素酸、等に予め添加し、しか

【0014】本発明はアンモニアと過酸化水素の混合水溶液からなる洗浄液に対して特に好適に用いられるが、アンモニアと過酸化水素混合水溶液以外ではコリン（ヒドロキシトリメチルアンモニウムヒドロオキサイド）と過酸化水素の混合水溶液、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド）と過酸化水素の混合水溶液、フッ化水素酸と過酸化水素の混合水溶液、塩酸と過酸化水素の混合水溶液、硫酸と過酸化水素の混合水溶液などにも使用することができる。アンモニアと過酸化水素の混合水溶液の場合の組成は、通常アンモニア濃度が0.1～1重量%、過酸化水素濃度が0.1～30重量%で使用される。

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0016】実施例1

予備洗浄した3インチのシリコン基板を高純度アンモニア（28重量%）と高純度過酸化水素（30重量%）及び超純水を1：4：20の割合（重量比）に混合し、更に表1に示す添加剤を添加した洗浄液を用いて85℃で10分間浸漬し洗浄した。更に超純水でリンスした後、風乾して全反射蛍光X線分析装置により鉄、銅の付着量を分析した。同時に85℃における洗浄液の表面張力と基板に対する接触角を測定し、更に調製直後の洗浄液中の鉄及び銅の含有量を原子吸光分析により定量した。尚、表面張力の測定には協和界面科学（株）製自動表面張力計CBVP-A3型（ウイルヘルミー式）を使用した。また、接触角の測定には協和界面科学（株）製接触角計CA-D型（液滴法）を使用し、液滴下後10秒後の状態で測定した。結果を表1に示す。

【0017】

5

6

	10ppb アルキルベンゼン スルホン酸						
	100ppm						
(5)	EDTMP	0.5	0.1	62	51	3	2
	10ppb アルキルベンゼン スルホン酸						
	10ppm						
(6)	EDTMP	0.7	0.1	60	49	<1	<1
	10ppm ポリアクリル酸						
	100ppm						

【0018】

(表1の続き)

実験 No.	添加剤	洗浄液中 の金属量 (ppb)		洗浄液の表面 張力 (dyne/cm)	洗浄液の 接触角 (度)	基板表面の付着 金属量 (10^{10} atoms/cm ²)	
		Fe	Cu			Fe	Cu
(7)	EDTMP 10ppm 2-エチル-1,3 ヘキサンジオール 500ppm	0.5	0.1	58	45	<1	<1
(8)	2-エチル-1,3 ヘキサンジオール 500ppm	0.5	0.1	58	44	95	4

(注) 表1中EDTMPはエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)を示す。また、アルキルベンゼンスルホン酸にはライオン(株)のライボンLH-500を、ポリアクリル酸には花王(株)のポイズ520を使用した。

【0019】実施例2

予備洗浄した3インチのシリコン基板を高純度フッ化水素酸(50重量%)と高純度過酸化水素(30重量%)及び超純水を1:15:85(重量比)の割合に混合

し、更に表2に示す添加剤を添加した洗浄液を用いて30℃で10分間浸漬し洗浄した。更に超純水でリンスした後、風乾して全反射蛍光X線分析装置により鉄及び銅の付着量を分析した。同時に30℃における洗浄液の表面張力と基板に対する接触角を測定し、更に調製直後の洗浄液中の鉄及び銅の含有量を原子吸光分析により定量した。結果を表2に示す。

【0020】

(表2)

実験 No.	添加剤	洗浄液中の 金属量 (ppb)		洗浄液の表面 張力 (dyne/cm)	洗浄液の 接触角 (度)	基板表面の付着 金属量 (10^{10} atoms/cm ²)	
		Fe	Cu			Fe	Cu
(9)	なし	0.3	0.1	70	81	1	3
(10)	DTPMP 1ppm	0.3	0.1	70	80	1	1
(11)	DTPMP 1ppm PEG7ルキル フェニルエーテル 100ppm	0.5	0.1	28	<5	<1	<1

(注) 表2中DT PMPはジエチレントリアミンペンタ
(メチレンホスホン酸)を示す。また、PEGアルキル
フェニルエーテルはポリエチレングリコールアルキル
フェニルエーテルを示し、花王(株)のエマルゲン147
を使用した。

【0021】

【発明の効果】本発明の洗浄液を使用すれば基板表面の
金属付着量が 1×10^{10} atoms/cm²以下となるような効
果的な半導体基板の洗浄が可能となる。